

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-111784

(43)Date of publication of application : 28.04.1989

(51)Int.Cl.

C04B 37/02
B23K 1/19

(21)Application number : 63-049758

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 04.03.1988

(72)Inventor : OKUTOMI ISAO

NIWA SHOJI

OKAWA MIKIO

HONMA MITSUTAKA

NAKABASHI MASAKO

SHIROKANE MAKOTO

TAKEDA HIROMITSU

(30)Priority

Priority number : 62 79618

Priority date : 02.04.1987

Priority country : JP

62172843

13.07.1987

62172845

13.07.1987

JP

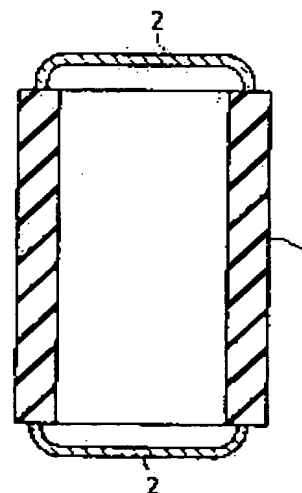
JP

(54) PRODUCTION OF AIRTIGHT CERAMIC VESSEL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the above vessel having excellent adhesive strength and airtightness maintainability by placing a metallic solder layer on the active metal layer formed on the open end face of a ceramic barrel, placing a metallic lid thereon to close the opening, and carrying out brazing to join both barrel and lid without previously metallizing the open end face.

CONSTITUTION: An active metal paste prepared by kneading the active metal consisting of the Ti powder and/or Zr powder having $\leq 5\mu$ particle diameter (e.g., mixed powder of Ti/Zr=9/1) with a soln. of ethyl cellulose in ethanol is applied at 0.1W10mg/cm² (expressed in terms of metal) on both open end faces of the ceramic barrel 1 made of Al₂O₃, etc., and having 60mm outer diameter, 50mm inner diameter, and 60mm height, and an active metal layer is formed. Metallic solder is placed thereon, the metallic lid 2 of covar, etc., is arranged on the solder to close the open end face, the assembly is put in a vacuum furnace and heated, for example, at about 850° C for about 5min, and both barrel and lid are joined.



LEGAL STATUS

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-111784

⑮ Int.Cl.

C 04 B 37/02
B 23 K 1/19

識別記号

庁内整理番号

B-8317-4G
B-6919-4E

⑬ 公開 平成1年(1989)4月28日

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全15頁)

⑭ 発明の名称 気密性セラミック容器の製造方法

⑯ 特 願 昭63-49758

⑰ 出 願 昭63(1988)3月4日

⑱ 昭62(1987)4月2日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-79618

優先権主張

⑳ 発 明 者 奥 富

㉑ 発 明 者 丹 羽

㉒ 発 明 者 大 川

㉓ 発 明 者 本 間

㉔ 発 明 者 中 橋

功

昭

次

夫

三

孝

昌

子

東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝府中工場内

東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝府中工場内

東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝府中工場内

東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝府中工場内

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合

研究所内

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

外2名

㉕ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝

㉖ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

気密性セラミック容器の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セラミックス筒状体の開口端面に、Ti及び/又はZrからなる活性金属を0.1~10g/cm²の量だけ被着させることにより活性金属層を形成する工程と、該活性金属層上に金属ロウ層を載置する工程と、前記セラミックス筒状体の開口部を封着するための金属製蓋体を、その周縁部端面が前記金属ロウ層に接触するように配置する工程と、加熱により前記金属ロウ層を熔融させ、前記金属製蓋体を前記セラミックス筒状体の開口端面にロウ付けする工程とを具備したことを特徴とする気密性セラミックス容器の製造方法。

(2) 前記活性金属を被着するために、前記活性金属の粉末を含むペーストを塗布する方法を用いることを特徴とする請求項第1項に記載の気密性セラミックス容器の製造方法。

(3) 前記活性金属を被着するために、粘着材を

塗布した前記セラミックス筒状体の開口端面に、前記活性金属の粉末を散布して付着させる方法を用いることを特徴とする請求項第1項に記載の気密性セラミックス容器の製造方法。

(4) 前記金属ロウ層として、上面には前記セラミックス容器の開口端面の幅方向に沿って凸部を設け、且つ下面は平滑な金属ロウ材薄板を用いることを特徴とする請求項第1項~第3項の何れか1項に記載の気密性セラミックス容器の製造方法。

(5) 前記金属ロウ層として、前記セラミックス容器の開口端面の幅方向に沿って貫通孔を設けた金属ロウ材薄板を用いることを特徴とする請求項第4項に記載の気密性セラミックス容器の製造方法。

(6) 前記金属ロウ層として、二層の金属ロウ層の間に、これら金属ロウ層よりも融点の高い金属からなるバリア層を介在させた積層構造の金属ロウ材薄板を用いることを特徴とする請求項第1項~第5項の何れか1項に記載の気密性セラミックス容器の製造方法。

(7) 請求項第1項～第6項の何れか1項に記載の方法により製造された気密性セラミックス容器。

(8) 請求項第7項の気密性セラミックス容器と、該容器の外部から内部に貫通し且つ対抗して配置されると共に、少なくとも一方を軸方向に移動可能とすることにより開閉可能とされた一対の接点軸と、該一対の接点軸夫々の先端に設けられた金属製の接点部材と、前記真空容器内の真空を維持しつつ前記接点軸の軸方向の移動を可能とするためのペローズと、前記接点部材を取囲んで配置され、接点部材から蒸発した金属の前記セラミックス筒状体内面への付着を防止する金属製のアークシールドとを具備した真空バルブを製造するに際し、前記セラミックス筒状体の内面を表面粗度が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ となるように予め研磨仕上げする工程と、 Ti 及び/又は Zr からなる平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 以下の活性金属の粉末を $0.1 \sim 10 \text{g/cm}^2$ の量だけ被着させることにより活性金属層を形成する工程と、該活性金属層上に金属ロウ層を載置する工程と、前記アークシールドを前記金属ロウ層

に接触するように配置する工程と、加熱により前記金属ロウ層を溶融させ、前記アークシールドを前記セラミックス筒状体の内面にロウ付けする工程とを具備したことを特徴とする真空バルブの製造方法。

(9) 前記活性金属を被着するために、前記活性金属の粉末を含むペーストを塗布する方法を用いることを特徴とする請求項第8項に記載の真空バルブの製造方法。

(10) 前記活性金属を被着するために、粘着剤を塗布した前記セラミックス筒状体の内面に、前記活性金属の粉末を散布して付着させる方法を用いることを特徴とする請求項第8項に記載の気密性真空バルブの製造方法。

(11) 前記アークシールドに応力緩和部材を設け、該応力緩和部材と前記セラミックス筒状体の内面とを接合することを特徴とする請求項第8項～第10項の何れか1項に記載の真空バルブの製造方法。

(12) 請求項第8項～第11項の何れか1項に記

載の方法により製造された真空バルブ。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

（産業上の利用分野）

本発明は気密性セラミックス容器の製造方法と、該気密性セラミックス容器を用いた真空バルブの製造方法に関する。

（従来の技術）

セラミックスは優れた耐熱性および絶縁性を有するため、その特性を生かして種々の電気部品材料として用いられている。真空バルブ等の電気部品に用いる気密性容器もその一例である。このような気密性容器の場合、内部を不活性ガスで満たした雰囲気または真空状態で使用される。従って、このような内部雰囲気を維持するために、厳密に気密性を保ち得るものでなければならない。

従来の気密性セラミックス容器（本発明における製造対象）は、第1図（A）に示すように、セラミックス筒状体1の開口端部を金属製の蓋体2で封着した構造を有している。このような気密性

セラミックス容器の製造に際しては、セラミックス筒状体1の開口端面にメタライジングを施した後、その上に金属ロウを介して金属製蓋体を接合する方法（ロウ付け）が従来用いられている。この場合、セラミックス筒状体1と金属製蓋体2とは熱膨張率が異なるから、接合部にはロウ付けの際に熱応力が発生する。この熱応力が大きいとセラミックス筒状体2にクラックが生じ、気密性が損われてしまう。そこで、この熱応力を低減してクラックの発生を防止するために、次のような工夫がなされている。

第一は、金属製蓋体として、 Mo 、 W 等の熱膨張係数の小さい金属や、インバー、コパール等の熱膨張係数の小さい合金を用いることである。

第二は、第1図に示したように金属製蓋体2の端部を折曲げ、その端面をセラミックス筒状体1の端面に接合（端面接合）ことにより、両者の接合面積を小さくしている点である。接合部に発生する熱応力の大きさは両者の接合面積に比例するから、この端面接合は熱応力の低減に寄与する。

なお、このような端面接合において充分な接合強度および充分な気密性を得るためには、第1図

(B)に示すように、ロウ材3が蓋体2の端部からセラミックス筒状体端面に互って、外側へ裾を引くように広がった構造を有することが必要である。

次に、上記気密性セラミックス容器の製造に用いられているメタライジング法について説明する。従来行なわれているメタライジング法は次の通りである。

① セラミックス母材表面にMoまたはWを主成分とする粉末を塗布し、還元雰囲気中で例えば1400~1700℃に加熱して、セラミックス母材と反応させメタライジングする方法。必要により、メタライズ層の上にNi等のメッキ処理を施す。この方法ではメタライジングに非常に高温での処理を必要とする等、複雑な工程に問題がある。

② セラミックス母材表面にAu又はPtを配置し、それらに圧力を加えながら加熱してメタライジングする方法。この方法では高価な貴金属を

使用するため、接合部面積の大きい真空バルブでは経済性に問題がある。しかも、密着性を高める目的で高い圧力を必要とするため、変形を嫌うエレクトロニクス部品への適用は好ましくない。

③ セラミックス母材上にTi、Zr等の活性金属と、Ni、Cu等の遷移金属とを配し、それらの合金の融点より高い温度で熱処理してメタライジングする方法である(特開昭58-183093号)。この方法は活性金属としてのTi、Zrを用い、該活性金属とCu、Ni等の遷移金属との合金を形成すると、その共晶組成領域において、合金は何れの単体の融点よりも数100℃低い融点を示すことに着目したものである。この方法では活性金属がセラミックス母材を濡らすため、加圧を殆ど必要とせずにメタライジングを行なうことができる。且つ、活性金属の効果によりセラミックス母材に対し強い密着力でメタライジングできる利点を有している。

①~③の何れのメタライジング法を用いるにしても、上記の方法で気密性セラミックス容器を製造

するためには、セラミックス筒状体の端面にメタライジングを施した後、更に蓋体をロウ付けしなければならない。即ち、メタライジングの工程と、容器の気密性を確保するための蓋体のロウ付けとを別々に行なう必要があり、工程が複雑になる欠点がある。そこで、予め上記のようなメタライジングを施すことなく、金属製蓋体をセラミックス筒状体の開口端面にロウ付けすることにより、気密性セラミックス容器を製造する方法が検討されるようになった。

一方、予めメタライジングを施すことなく、セラミックス部材と金属部材とを接合する方法として、次のような一段階接合法が提案されている(特開昭59-32628号)。即ち、活性金属としてTi及び/又はZrを含む低融点のロウ材(特にAgロウ)を用いる接合方法、或いは、上記活性金属の薄板と上記Agロウ材層とを積層し、これをセラミックス部材と金属部材との間に挿入して加熱する接合方法である。この一段階接合法はメタライジングを必要としないから、工程を簡略化

することができる。

しかしながら、上記の一段階接合法の場合、第1図(B)で説明したような好ましい接合構造が得られない。このため、セラミックス部材と金属部材との接合面積が十分に大きい場合には略満足できる接合特性が得られるが、接合面積が小さいと充分な接合特性が得られない。従って、既述したような気密性セラミックス容器の製造に適用するのは不適當である。即ち、第1図(C)のように蓋体2の端面より大きいロウ材薄板3を用いてロウ付けしても、熔融ロウ材によるセラミックス表面の濡れ性が充分でないため、第1図(D)に示したように蓋体2の端面直下にしかロウ材層が形成されない。その結果、接合部に隙間が生じ易く、また小さな外力でも蓋体2が剥離する問題を生じることになる。

次に、上記の気密性セラミックス容器を用いた従来の真空バルブについて説明する。

真空バルブにおける構造の一例を第10図に示す。同図において、1はセラミックス円筒体であ

る。該円筒体の両開口端には、銀ロウ8a, 8bを介して金属製蓋体2a, 2bが気密に接合され、内部が真空に維持された真空容器を構成している。この真空容器内には、固定導電軸5a及び可動導電軸5bが相対抗し、且つ蓋体2a, 2bを貫通して設けられている。図示のように、固定導電軸5aは蓋体2aに固定され、可動導電軸5bは軸方向に可動となっている。両導電軸5a, 5bの対向する端部には一対の接点3a, 3bが配設されている。接点3aは固定接点、接点3bは可動接点である。接点3bは導電軸5bに直接ロウ付けされるか、又は図示しない電極を介して導電軸5bにロウ付けされている。また、固定導電軸5aの他端は固定端子4a、可動導電軸5bの他端部は可動端子4bとなっている。従って、可動導電軸5bの軸方向の移動により、接点3a, 3bは開閉される。更に、可動導電軸5bにはベローズ7が取付けられ、該ベローズによって容器内を真空気密に保持しながら可動導電軸5bの軸方向の移動が可能になっている。更に、ベローズ

7の上部には金属製のアークシールド(図示せず)が設けられ、ベローズ7がアーク蒸気で覆われるのを防止している。また、真空容器内には、前記接点3a, 3bを覆うようにして金属製のアークシールド6が設けられ、前記セラミック製円筒体1がアーク蒸気で覆われるのを防止している。これにより、蒸発した接点材料がセラミック製円筒体1の内面に付着し、回路を短絡するの事態が防止されている。

ところで上記真空バルブにおいては、アークシールドを真空容器の所定位置に固定しなければならない。そのために、セラミックス筒状体1には図示のように凸部1'が形成されている。この凸部1'は、アークシールド6に設けた凹部6'と噛み合うように配置され、アークシールド6の脱落または移動を防止している。セラミック筒状体1に凹部を形成し、アークシールド6には凸部を設けて両者を噛み合わせる場合もある。この固定方法は、セラミック製円筒体1とアークシールド6との取付けにメタライジングを必要としないた

め経済的な利点を有している。しかし、両者間には不可避免的に隙間が生じるため、真空バルブが振動を受けたとき、アークシールド6の振動或いは移動が避けられない。のみならず、アークシールド6の凹部6'のトラブルによっては所定の取付け位置からの脱落を生じ、耐電圧特性、遮断特性の低下を招く欠点がある。

アークシールド6をセラミックス製円筒体1に固定する第二方法として、円筒体1の内面にメタライジングを施した後、アークシールド6を円筒体1の内面にロウ接合する方法も知られている。なお、メタライジング方法としては、既述した①～③の方法が用いられている。この方法によれば、アークシールド6の脱落あるいは移動トラブルは防止できる。しかし、前記(1)～(3)の何れの方法を用いるにしても、既述したようなメタライジングに伴う問題が生じる。即ち、①の方法では高温処理等の繁雑な工程を必要とする問題がある。②の方法では経済性に問題があるのみならず、充分な加圧を得るための部品がロウ付け炉中で一定の空

間を占めるため、生産性に問題がある。(3)の方法では、望ましい接合強度を得ることが困難である。

アークシールド6を円筒体1に取付ける第三の手段としては、第11図に示すものが知られている。即ち、第6図における筒状体を分割した2個のセラミック部材1a, 1bを用意し、その対向端面にメタライジング9a, 9bを施す。そして、前記端面9a, 9b間にアークシールド6aに設けたフランジを挿入し、気密封着する。この場合にも、メタライジング方法としては既述した①～③の方法が用いられている。この方法もメタライジング法を用いているから、上記第二の方法と同様の欠点が存在する。のみならず、メタライズ箇所が増加するため経済性の点で不利である。また、気密封着を要する箇所が増加するため、気密性維持に関する信頼性においても不利である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その第一の課題は、セラミックス筒状体の開口端面に予めメタライジングを施すことなく、該開口端

面に金属製蓋体の周縁部を端面接合することによって、充分な接合強度と高い気密性保持能をもった気密性セラミックス容器を製造することである。

本発明における第二の課題は、前記気密性セラミックス容器を利用して真空バルブを製造するに際し、セラミックス筒状体の内面に予めメタライジングを施すことなく、その一部内面とアークシールドを簡便な方法で直接かつ充分な強度で接合できる真空バルブの製造方法を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明による気密性セラミックス容器の製造方法は、セラミックス筒状体の開口端面に、Ti及び/又はZrからなる活性金属を $0.1 \sim 10 \text{ 層/cm}$ の量だけ被着させることにより活性金属層を形成する工程と、該活性金属層上に金属ロウ層を載置する工程と、前記セラミックス筒状体の開口部を封着するための金属製蓋体を、その周縁部端面が前記金属ロウ層に接触するように配置する工程と、加熱により前記金属ロウ層を溶融させ、前記金属

する工程と、該活性金属層上に金属ロウ層を載置する工程と、前記アークシールドを前記金属ロウ層に接触するように配置する工程と、加熱により前記金属ロウ層を溶融させ、前記アークシールドを前記セラミックス筒状体の内面にロウ付けする工程とを具備したことを特徴とするものである。

(作用)

以下、理解に必要な作用説明を含め、本発明の詳細を説明する。

まず、本発明の中心をなす接合方法について説明する。

本発明においては、セラミックス筒状体と金属部材とを接合するに際し、予めセラミックス筒状体の接合面にTi、Zr等の活性金属を被着する。これは単なる被着であって、特にメタライジング処理を行なわない点で従来の技術とは異なる。即ち、予め形成されるのは活性金属層であって、メタライズ層ではない。この活性金属層の上から金属部材をロウ付けするから、その際の加熱で前記活性金属がセラミックス筒状体の内部に拡散し、

製蓋体を前記セラミックス筒状体の開口端面にロウ付けする工程とを具備したことを特徴とするものである。

本発明による真空バルブの製造方法は、上記の方法により得られる気密性セラミックス容器と、該容器の外部から内部に貫通し且つ対抗して配置されると共に、少なくとも一方を軸方向に移動可能とすることにより開閉可能とされた一対の接点軸と、該一対の接点軸夫々の先端に設けられた金属製の接点部材と、前記真空容器内の真空を維持しつつ前記接点軸の軸方向の移動を可能とするためのベローズと、前記接点部材を取囲んで配置され、接点部材から蒸発した金属の前記セラミックス筒状体内面への付着を防止する金属製のアークシールドとを具備した真空バルブを製造するに際し、前記セラミックス筒状体の内面を表面粗度が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ となるように予め研磨仕上げする工程と、Ti及び/又はZrからなる平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 以下の活性金属の粉末を $0.1 \sim 10 \text{ 層/cm}$ の量だけ被着させることにより活性金属層を形成

従ってメタライズと同時にロウ付けが行なわれることになる。この接合方法は、予めメタライズ処理をしない点で、一段階接合法といえることができる。

更に重要なことは、上記の一段階接合方において、活性金属をセラミックス表面に密着した状態で被着すると共に、その被着量を $0.1 \sim 10 \text{ 層/cm}$ に限定することである。従って、セラミックス部材の表面に活性金属の板を単に載置して用いていた従来例とは異なる。この特徴によって、第1図(B)で説明したような望ましい接合部構造が得られる。その理由は、活性金属を被着させ且つ被着量を上記の範囲とすることにより、セラミックス部材表面が良好にメタライジングされるからである。例えば、アルミナセラミックス円板の表面に上記活性金属の粉末を塗布した後、72%のAg-Cu、Agロウ剤を配置して真空中で加熱し、ロウ剤の広がりを見査した結果、活性金属粉末の塗布量を $0.1 \sim 10 \text{ 層/cm}$ としたときにロウ材が好適に広がり、良好なメタライジングが行なわ

れたことが確認された。このように良好なメタライジングが行なわれる結果、端面接合のように接合面積が小さい場合にも充分な接合強度を有し、且つ隙間のない良好な接合を達成することができる。これに対し、活性金属粉末の被着量が少な過ぎたり多過ぎたりすると、その後のロウ付けに際して良好なメタライジングが行なわれず、ロウ剤の広がりが悪くなる。従って、所期の特性をもった接合が得られない。

上記の接合法を適用することにより、本発明ではセラミックス筒状体と金属製蓋体との間の接合面積を増大することなく、気密性に優れた信頼性の高い気密性セラミックス容器を得ることができる。また、上記の接合方法をアークシールドとセラミックス筒状体内面との接合に適用することにより、簡便な方法で、脱落のおそれなくアークシールドを固定することができる。

上記の接合法において、セラミックス筒状体の接合面に前記活性金属粉末を被着するための方法としては、例えば次の方法が挙げられる。

下するため、 $10\mu\text{m}$ 以下とするのが望ましい。また、活性金属としてTi、Zrの混合物を用いる場合、その混合比率は特に限定されず、全く任意に設定することができる。一方、活性金属粉末を被着すべきセラミックス筒状体の表面粗度は、 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ とするのが望ましい。表面粗度が大き過ぎると、接合強度が不十分となる場合があるからである。

なお、真空バルブにおけるアークシールドとセラミックス筒状体とを接合するときには、特に散布法または塗布法のみを用いる。且つ、この場合には活性金属の平均粒径を $10\mu\text{m}$ 以下とし、セラミックス筒状体の表面粗度を $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ とする必要がある。

上記の接合法で用いる金属ロウ材としては、例えばAg-Cu系、Ag-Cu-Sn系、Ag-Cu-Zn系等のAgロウが好ましい。ロウ付けに際しては、前記活性金属粉末が被着されたセラミックス筒状体の接合面上にロウ材を配置し、接合すべき金属部材(金属製蓋体またはアークシ-

第一の方法は、セラミックス筒状体の接合面に対し、バインダおよび溶剤を混練した有機系粘着剤を予め塗布しておき、該粘着剤層に前記活性金属の粉末を散布して付着させる方法である。使用するバインダおよび溶剤は特に限定されないが、後の熱処理工程で完全に分解し、除去され得るのが望ましい。例えば、バインダとしてはポリビニルアルコール、エチルセルロース等、溶剤としてはエタノール、テトラリン等が挙げられる。

第二の方法は、前記活性金属の粉末、有機系バインダおよび溶剤を混練した混合物を調製し、該混合物を金属メッシュ等からなるスクリーンを通してセラミックス筒状体の接合面に塗布する方法である。バインダ及び溶剤としては、上記のものをを用いる。

第三の方法は、蒸着またはスパッタリング等により、セラミックス筒状体の接合面に活性金属を被着する方法である。

上記の被着方法のうちで塗布法または散布法を用いる場合には、粒子が大き過ぎると流動性が低

ルド)をロウ材に接触させた後、ロウ材の融点以上の温度に加熱する。このときの熱処理雰囲気としては、真空またはアルゴンガス等の非酸化性雰囲気好適である。

次に、本発明による気密性セラミックス容器の製造方法について説明する。この場合、セラミックス筒状体1の材質は特に限定されない。例えば、 Al_2O_3 等の酸化物系セラミックス、 AlN や Si_3N_4 等の窒化物系セラミックスを好適に用いることができる。一方、金属製蓋体2としては、熱膨張率がセラミックス筒状体のそれに近い材質のものを用いるのが望ましい。既述した通り、接合時の熱応力を低減するためである。好ましい材質としては、Mo、W、コパール、インパール等が挙げられる。また、セラミックス筒状体1と金属製蓋体2との接合には、接合面積を小さくして熱応力を小さくするために、第1図に示したような端面接合を用いる。既述のように、本発明では端面接合においても充分な接合強度と気密性を得ることができる。

ところで、本発明による気密性セラミックス容器の製造においては、セラミックス筒状体1と金属製蓋体2とのロウ付けに際し、第2図(A)または(B)に示したようなロウ材薄板を用いるのが望ましい。図示のように、これらロウ材薄板は上面のみが凹凸をもった粗な表面とされ、下面は平滑な表面とされている。更に、第2図(B)のロウ材薄板では、凸部を貫通する孔が形成されている。このロウ材薄板を用いてロウ付けするに際しては、その平滑な下面をセラミックス筒状体2の接合面に接触させ、凹凸のある上面を金属製蓋体2の端面に接触させる。この状態でロウ付けを行なうことにより、次のような効果が得られる。

ロウ付けの際には、その加熱に伴ってセラミックス筒状体2から不純物の分解ガス、吸着ガス等が容器内部に放出される。従って、容器内に真空状態等の所期の雰囲気を作成するためには、ロウ付けが完了するまでの間にこれらのガスを外部に排出しなければならない。上記のロウ材薄板を用いた場合、ロウ材薄板の金属製蓋体との間には前

記凹凸による隙間が形成される。従って、前記のガスはこの隙間を通して外部に排出され、真空等の望ましい容器内雰囲気を得ることができる。即ち、前記ロウ材上面の凹凸によってガスの排出路が確保されるのである。この効果は、第2図(B)のように貫通孔を設けることによって更に大きくなる。しかし、当然ながら、この排出路はロウ付けによる封着終了時には完全に閉鎖され、十分な気密性を達成できるものでなければならない。このような観点、並びにロウ材を接合部に配置したときの安定性の観点から、前記凹凸の深さまたは高さは20 μ m~5mmが適当である。

一方、上記のロウ材薄板は下面が平滑であることによって、ロウ材の濡れ性に劣るセラミックス端面に対しても良好な接合を得ることができる。もし、ロウ材とセラミックス筒状体表面との間にも隙間が存在すると、ロウ材は濡れ性に劣る接合面上に十分に広がることができないため、良好な接合が得られず、気密不良を生じる原因となる。このように、第2図(A)(B)のロウ材薄板は、

金属に接する上面に凹凸を形成してガスの排出路を確保すると同時に、セラミックスに接する下面を平滑にして良好な接合性を確保したものである。

第3図(A)、好ましいロウ材薄板の他の例を示している。図示のように、このロウ材薄板は二つのロウ材層31、32の間に、このロウ材よりも融点の高い金属からなるバリヤ層を介在させた積層構造を有している。二つのロウ材層31、32は、同じものであってもよく、異なるものであってもよい。このようなロウ材薄板を用いる目的と、これにより得られる作用および効果は次の通りである。

ロウ材を用いた異種材料間の接合技術は、拡散接合や溶融溶接と異なり、被接合材料同志を反応させて合金層を形成させるものではない。従って、脆弱な合金層の生成することによる強度低下を生じない利点を有している。しかし、被接合部材の種類によっては、これら部材の構成元素が溶融したロウ材中に急速に拡散して相互に反応し、脆弱な合金層を形成する場合がある。そこで、第3図

(A)のロウ材薄板ではバリヤ層32を設けることにより、溶融ロウ材中に溶出して拡散してきた元素が互いに接触するのを阻止し、脆弱な合金層の形成を防止している。即ち、バリヤ層32は融点が高いから、ロウ材層31、33が溶融したときにも溶融せずに残る。従って、両側の被溶接部材から拡散してきた元素相互の接触は阻止されるのである。

なお、バリヤ層32の厚さは特に限定されない。しかし、充分且つ確実にバリヤとして作用し、且つ取扱扱い易い範囲は約0.01~5mmである。

上記第3図(A)の構成と、第2図(A)(B)の構成とを組合せた構成からなるロウ材薄板を用いてもよい。そのようなロウ材薄板の例を、第3図(B)(C)に示す。この場合には、第2図(A)(B)で説明したガス排出をも同時に行なうことができる。

第4図は、第3図(C)のロウ材薄板を用い、本発明により気密性セラミックス容器を製造する状態を示している。この図から、第3図(A)~

(C) のロウ材薄板を用いることにより得られる上記以外の別の効果が理解される。即ち、バリア層32はロウ付けの加熱によっても熔融せず、機械的強度を保持する。従って、金属製蓋体2の位置合せに多少のズレが生じて、バリア層32が連結材として機能し、所期の気密性容器を得ることができる。

本発明による真空バルブの製造方法は、第10図で説明した真空バルブを製造するに際し、既述の接合方法を用いてアークシールドをセラミックス筒状体1の内面に直接接合するものである。従って、この場合にも両者の間には十分な強度をもった良好な接合が得られ、アークシールドの脱落や移動等が防止されるから、耐電圧特性の変動を抑制する等、信頼性を向上することができる。また、予めメタライジング処理を施す必要がないから、工程の簡略化を図ることができる。

なお、この真空バルブの製造においても、第3図(A)に示したロウ材を用いることにより、既述のような効果を得ることができる。

得られた第4図と同様の積層体を、真空炉(2×10^{-5} Torr)中において850℃で5分間加熱することにより、金属性蓋体2, 2をセラミックス筒状体の開口端面に接合した。

こうして得られた気密性セラミックス容器を、冷却後に炉から取出して接合部の状態を調べた。その結果、金属製蓋体2とセラミックス筒状体とを接合しているロウ材層8は、メタライズされたセラミックス面に向けて裾を引くように広がっており、第1図(B)に示した良好な接合構造で強固に固定されていた。また、この気密性セラミックス容器についてHeリーク試験により接合部の気密性を評価したところ、Heリーク量は 10^{-10} Torr・ℓ/sec以下で、漏れは認められなかった。

実施例2(気密性セラミックス容器の製造)

第2図(A)に示したように上面に高さ50μmの凹凸を有し、且つ外径50mm、内径40mm、厚さ100μmのドーナツ状のAgロウ材薄板(72% Ag-Cu)を用意した。また、外径50mm、内径

(実施例)

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明する。

実施例1(気密性セラミックス容器の製造)

次のようにして、第1図に示したような気密性セラミックス容器を製造した。

まず、外径50mm、内径50mm、高さ80mmの Al_2O_3 製セラミックス筒状体1を用意した。また、粒径5μm以下のTi粉末およびZr粉末を9:1の比率で混合し、これをエチルセルロースのエタノール溶液と混練することにより、活性金属ペーストを調製した。次いで、このペーストを前記セラミックス筒状体1の両端開口端面に塗布した。その際、活性金属の被着量が1g/cm²になるように、ペーストの塗布量を調節した。

次に、セラミックス筒状体1の上記ペースト塗布面に、厚さ50μmのAgロウ(72% Ag-Cu)を配置した。更に、コパール(Ni-Co-Fe合金)からなる金属製蓋体2, 2を、第1図で説明したようにしてロウ材上に配置した。こうして

40mm、高さ80mmの Al_2O_3 製セラミックス筒状体1を用意した。

上記セラミックス筒状体1の両端開口端面に、1g/cm²だけのTi粉末を塗布した。このTi塗布面に前記Agロウ材薄板を配置した。更に、実施例1と同様にしてNi-Fe合金からなる金属製蓋体2, 2をロウ材薄板上に配置し、真空炉(2×10^{-5} Torr)中において880℃で6分間加熱することにより、金属性蓋体2, 2をセラミックス筒状体の開口端面に接合した。

こうして得られた気密性セラミックス容器を、冷却後に炉から取出して調べたところ、内部の真空度も高く、接合状態も良好であった。

実施例3(気密性セラミックス容器の製造)

第2図(B)に示したように、上面に高さ100μmの凸部および該凸部に設けられた貫通孔を有し、且つ外径40mm、内径30mm、厚さ100μmのドーナツ状を有するAgロウ材薄板(72% Ag-Cu)を用意した。また、外径40mm、内径30mm、高さ40mmの Al_2O_3 製セラミックス筒状体1を

用意した。

上記セラミックス筒状体1の両端開口端面に、 $1\text{g}/\text{cm}^2$ だけのTi粉末を塗布した。このTi塗布面に前記Agロウ材薄板を配置した。更に、実施例1と同様にしてNi-Fe合金からなる金属製蓋体2、2をロウ材薄板上に配置し、真空炉(2×10^{-5} Torr)中において850℃で8分間加熱することにより、金属性蓋体2、2をセラミックス筒状体の開口端面に接合した。

こうして得られた気密性セラミックス容器を、冷却後に炉から取出して調べたところ、内部の真空度も高く、接合状態も良好であった。

参考例1

この参考例1及び次の参考例2では、第3図(A)のロウ材薄板におけるバリア層32の効果調べた。

第3図(A)に示したように、4%Ti-89%Ag-Cuからなる厚さ50 μm のAgロウ材層31と72%Ag-Cuからなる厚さ50 μm のAgロウ材層33の間に、13%Cr-Feからなる厚さ

参考例2

第3図(C)に示したように、厚さ40 μm の4%Ti-89%Ag-Cuロウ材層31と、厚さ20 μm のMoバリア層32と、厚さ40 μm 72%で且つ下面にガス抜き用の深さ20 μm の凹部を形成したAg-Cuロウ材層33とを順次積層し、ロウ材薄板を作製した。また、外径50 mm 、内径40 mm 、高さ80 mm の Al_2O_3 製セラミックス筒状体1と、42%Fe-Ni製の金属性蓋体2を用意した。

次に、第4図に示したようにしてセラミックス筒状体1、ロウ材薄板および金属製蓋体2を配置し、真空炉(2×10^{-5} Torr)中において850℃で10分間加熱することにより、金属性蓋体2をセラミックス筒状体の開口端面に接合した。こうして得られた気密性セラミックス容器を炉から取出して調べたところ、金属製蓋体2の位置が多少ズレていたにも拘らず、バリア層32の寄与により連続製が維持されており、また気密性も良好に維持されていた。

50 μm のバリア層32を設けたロウ材薄板を作製した。また、外径40 mm 、内径30 mm 、高さ80 mm の Al_2O_3 製セラミックス筒状体1を用意した。

上記セラミックス筒状体1の開口端面に上記ロウ材薄板を配置した。更に、表面にNiメッキを施したNi-Fe合金からなる金属製蓋体2、2をロウ材薄板上に配置し、真空炉(2×10^{-5} Torr)中において850℃で10分間加熱することにより、金属性蓋体2、2をセラミックス筒状体の開口端面に接合した。こうして得られた気密性セラミックス容器を、冷却後に炉から取出して調べたところ、接合面の全面に亘って良好に接合されていた。

比較のために、1%Ti-71%Ag-Cuのみからなる厚さ100 μm のロウ材薄板を用い、それ以外は上記と同様の条件で接合実験を行なった。その結果、部分的に接合不良の箇所が存在していた。この接合不良は、金属製蓋体2のNiメッキ層から拡散したNiがロウ材中のTiと合金を形成したことによると思われる。

実施例4～6(真空バルブの製造)

この実施例では、第5図および第6図に示す真空バルブを製造した。これらの図において、第10図および第11図と同じ部分には同一の参照番号を付してある。

まず、外形123 mm 、内径110 mm 、高さ170 mm の Al_2O_3 製セラミックス筒状体1を用意し、その内面21を研磨仕上げした。研磨仕上げの程度は、夫々0.1 μm (実施例4)、0.5 μm (実施例5)、10 μm (実施例6)の表面粗度を持つように調整した。

次いで、平均粒径3.5 μm のTi粉末を用意し、このTi粉末を、研磨仕上げしたセラミックス筒状体内面21の必要部分(アークシールド6を接合すべき部分)に均一に塗布し、活性金属被着層12を形成した。塗布量は $1\text{g}/\text{cm}^2$ とし、塗布方法としては金属メッシュを通して刷毛塗りする方法を用いた。しかし、必要部分以外をマスキングした後、スパッタリング、真空蒸着又はイオンプレーティング等で付着させる方法を用いてもよい。

第2図に示したように、上記のT1塗布面21とSUS製のアーカシールド8に設けた凸部10の間に、厚さ0.2mmの銀ロウ11を介在させてロウ付けを行なった。このロウ付けは、真空度 2×10^{-5} Torr、温度850℃、時間6分の条件で行なった。

その結果、何れの実施例においても、アーカシールドはガタもなく完全に接続された。

また、上記実施例4～6で得た真空バルブに対し、昇降法によるインパルス耐電圧試験を行なった。その結果、第10図に示した従来の真空バルブのインパルス耐電圧値を100%とした場合、何れも130%と高い値が得られた。この結果は、セラミックス筒状体の内面に凸部10を設けなかったことと、シールドの完全化との相乗効果によるものである。

実施例7（真空バルブの製造）

この実施例では、アーカシールド6とセラミックス筒状体1との間に、第7図に示した接合構造を形成した。この場合、アーカシールド6には第

140%の値が得られた。

実施例8、9（真空バルブの製造）

これらの実施例では、セラミックス筒状体1とアーカシールド6との接合ににおいて、応力緩和機構を設けた。即ち、実施例8では、セラミックス筒状体1とアーカシールド6との間に応力緩和部材15を介在させた。また、実施例9ではアーカシールド6の一部に凸部16を設け、該凸部16に応力緩和作用をもたせた。

セラミックス筒状体1とアーカシールド6とは熱膨張率が約1桁異なるため、ロウ付けにおける加熱の方法、条件によってはアーカシールドに熱歪みが生じる場合がある。そこで、第8図または第9図の構造によって熱応力を緩和することとしたものである。

なお、上記の応力緩和機構を採用した点を除き、全て実施例4～6と同じ条件でアーカシールドの接合を行ない、真空バルブを製造した。

得られた真空バルブについて前記と同様のインパルス耐電圧試験を行なったところ、実施例8で

6図における凸部10を設けない。その代り、SUS製アーカシールド6の接合部とセラミック筒状体の内面21との間に、SUS製のスペーサ13と、銀ロウ14とを介在させた。

なお、研磨仕上げによるセラミック筒状体内面21の表面粗度は $0.5 \mu\text{m}$ とした。また、その接合予定部分には、前記実施例4～6と同様に、活性金属粉12として粒径 $3.5 \mu\text{m}$ の平均粒径を有するT1粉を1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ だけ付着させて活性金属層12を形成した。

これらを真空度 2×10^{-5} Torr、温度850℃、時間6分なる条件で、前記銀ロウ11及び14を溶融させて、活性金属粉12を介してセラミック部材1の内面21との接合を行なった。

得られた真空バルブに対し、1500kgfの衝撃荷重を10万回繰り返し与えたが、アーカシールドの移動或いはガタの発生はなかった。

また、インパルス耐電圧試験（昇降法）による耐電圧試験を行なったところ、第10図の従来の真空バルブのインパルス耐電圧値を100%として

は135%、実施例9では140%の値が得られた。また、何れも真空バルブもアーカシールドのガタはなかった。

実施例10、11（真空バルブの製造）

実施例4～9および比較例1では、何れも平均粒径が $3.5 \mu\text{m}$ の活性金属粉を用いている。そこで、活性金属の粒径を変えてその影響を調べた。

即ち、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ （実施例10）、 $10 \mu\text{m}$ （実施例11）の活性金属粉を用い、それ以外は全て実施例7と同様に行なった。

その結果、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ （実施例10）、 $10 \mu\text{m}$ （実施例11）の場合の何れにおいても、実施例7（ $3.5 \mu\text{m}$ ）のときと同様の良好な接合が見られた。

実施例12、13、比較例^{1,2}3（真空バルブの製造）

活性金属粉の塗布量の影響を調べるため、その塗布量を $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ （比較例3）、 $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ （実施例12）、 $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ （実施例13）、 $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ （比較例4）とし、それ以外は全て実施例7

と同様に行なった。

その結果、比較例3 (0.01g/cm²) ではアークシールドとセラミック部材との接合が充分に行なわれず、衝撃を与えるとシールドの移動が見られた。また、インパルス耐電圧試験でも耐圧値にバラツキがみられた。比較例4 (50g/cm²) でも部分的に接合の不良な箇所がみられ、良好な接合は得られなかった。その結果、インパルス耐圧値にもバラツキが認められた。

これに対し、実施例12, 13 (0.1g/cm², 10g/cm²) ではアークシールドの移動もなく、インパルス耐圧値の変動も認められなかった。

実施例14

この実施例では、活性金属粉末としてTi:Zr = 1:1の混合粉末を用い、それ以外は全て実施例7と同様に行なった。その結果、アークシールドの移動は認められず、インパルス耐電圧特性も130%と良好であった。

なお、上記実施例4~14及び比較例1~4の結果を、下記第1表に纏めて示す。

第 1 表

	条 件							結 果	
	セラミック部材		T-シールド	活 性 金 属 粉			接合条件	衝撃荷重を加えた時の状況	インパルス耐電圧試験結果 (内面に凸部を持つ従来のセラミック部材を100%)
	材 質	内面の表面粗度 μm	材 質	活 性 金属の種類	平均粒径 μm	量 g/cm ²	雰囲気, Torr 温度×時間		
実施例-4	Al ₂ O ₃	0.1	SuS	Ti	3.5	1	(真空、2×10 ⁻⁶) (850℃×6分)	シールド移動なし	130% (第2回)
" -5	"	0.5	"	"	"	"	"	"	130% "
" -6	"	10	"	"	"	"	"	"	130% "
実施例-7	"	0.5	"	"	"	"	"	シールド移動なし	140% (第3回)
" -8	"	"	"	"	"	"	"	"	135% (第4回)
" -9	"	"	"	"	"	"	"	"	140% (第5回)
実施例-10	"	"	"	"	1	"	"	"	140% (第2回)
" 11	"	"	"	"	10	"	"	"	140% "
比較例 1	"	"	"	"	3.5	0.01	"	シールド移動あり	90~110 (第2回)
実施例 12	"	"	"	"	"	0.1	"	シールド移動なし	130% "
" 13	"	"	"	"	"	10	"	"	130% "
比較例 2	"	"	"	"	"	50	"	"	100~130 "
実施例 14	"	"	"	TiとZr 比1:1	"	1	"	シールド移動なし	130%

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、セラミックス筒状体の開口端面に予めメタライジングを施すことなく、該開口端面に金属性蓋体の周縁部を端面接合することにより、充分な接合強度と高い気密性保持能をもった気密性セラミックス容器を製造することができる。また、この気密性セラミックス容器の内部にアークシールドを固定した真空バルブを製造するに際し、簡便な方法で且つ充分な強度でアークシールドを接合し、耐電圧特性の安定化した真空バルブを製造することができる。

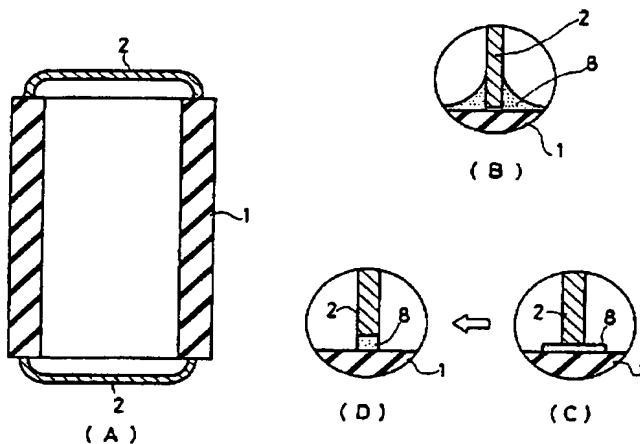
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による気密性セラミックス容器の製造方法を説明するための図、第2図および第3図は、本発明において好適に使用することができるロウ材薄板を示す図。第4図は、第3図(C)のロウ材薄板の使用法を示す図、第5図および第6図は、本発明の一実施例により得られる真空バルブの一例を示す断面図、第7図～第9図

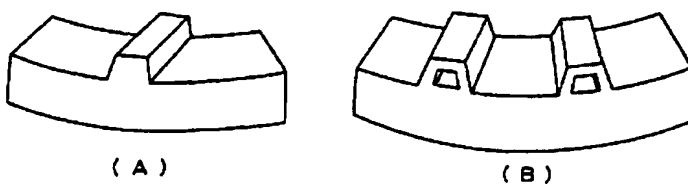
は、夫々本発明の他の実施例により得られる真空バルブの要部を示す断面図、第¹⁰/₆図および第¹¹/₇図は、夫々従来の真空バルブの断面図である。

1…セラミックス筒状体、2…金属性蓋体、3a…固定接点、3b…可動接点、4a…固定端子、4b…可動端子、5a…固定導電軸、5b…可動導電軸、6…アークシールド、7…ベローズ、8…金属ロウ、10…アークシールドの凸部、11、14…金属ロウ層、12…活性金属粉層、13…スペーサ部材、21…セラミックス筒状体の内面、15、16…応力緩和部材、31、33…金属ロウ層、32…バリヤ層

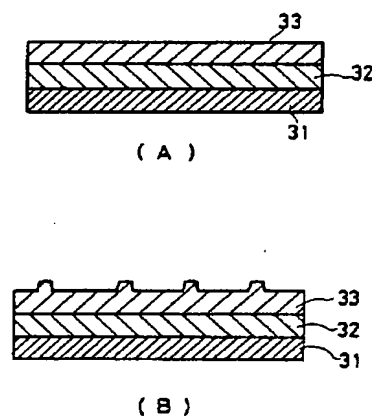
出願人代理人 井理士 鈴江武彦



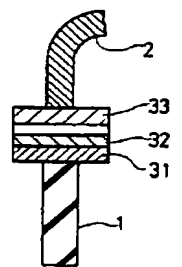
第1図



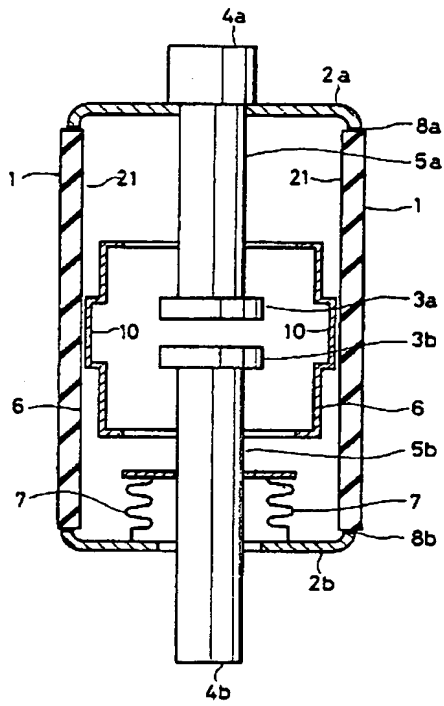
第2図



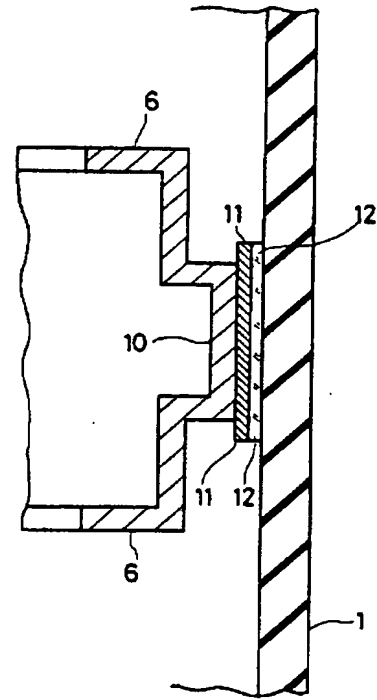
第3図



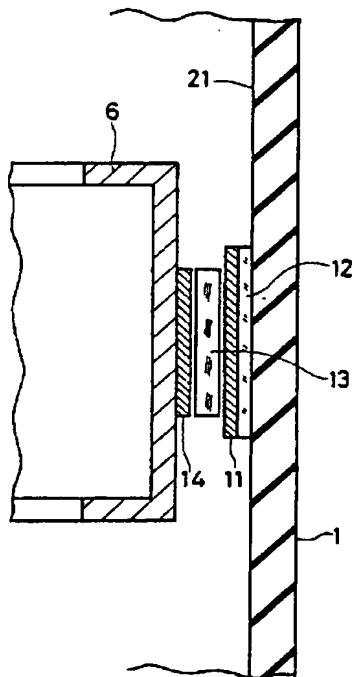
第4図



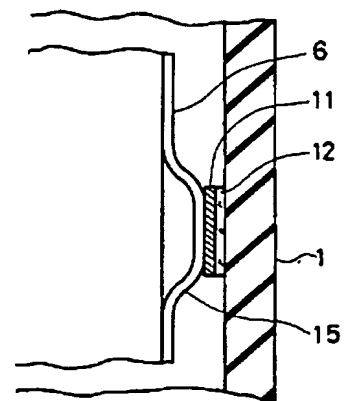
第 5 図



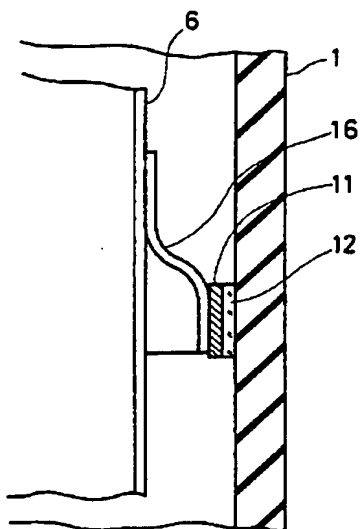
第 6 図



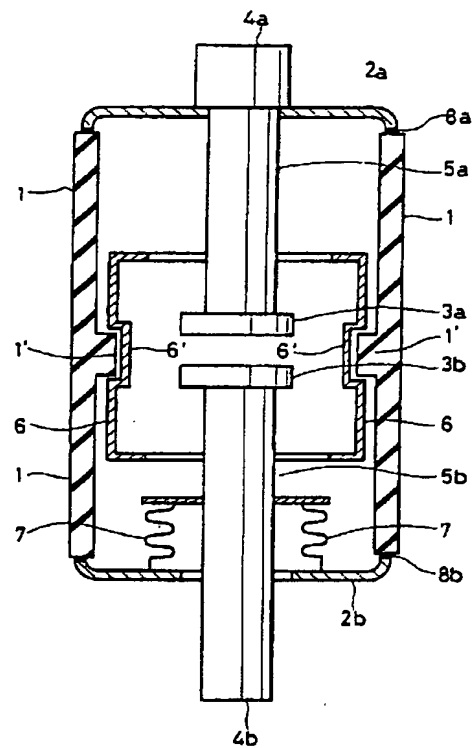
第 7 図



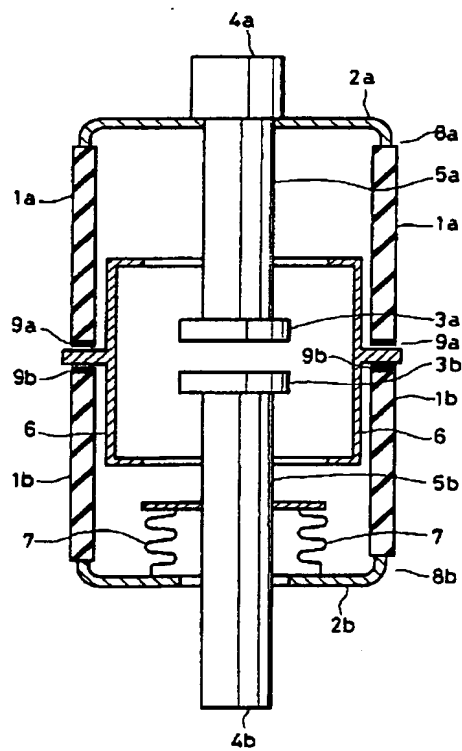
第 8 図



第 9 図



第 10 図



第 11 図

第1頁の続き

優先権主張

③昭62(1987)7月13日③日本(JP)④特願 昭62-172843

④昭62(1987)7月13日③日本(JP)④特願 昭62-172845

②発明者

白 兼

誠

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内

②発明者

竹 田

博 光

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内